

6/9/1

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI

(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

014361754

WPI Acc No: 2002-182455/ 200224

XRAM Acc No: C02-057153

Fire retardant composition used in wire, cable, car and sealants comprises grafted copolymer containing polyorganosiloxane rubber and polyalkyl(meth)acrylate component, metal hydroxide and phosphorus compound

Patent Assignee: MITSUBISHI RAYON CO LTD (MITR)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 2001329141	A	20011127	JP 2000150660	A	20000522	200224 B

Priority Applications (No Type Date): JP 2000150660 A 20000522

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 2001329141	A		7 C08L-051/08	

Abstract (Basic): JP 2001329141 A

NOVELTY - Fire retardant composition comprises (B) a grafted copolymer made by graft polymerization of a composite rubber comprising a polyorganosiloxane rubber component and a polyalkyl(meth)acrylate component and at least one vinyl monomers, (C) metal hydroxides and (D) a phosphorus compound.

USE - Used in electric wire and cable, car interiors, sealants and side moldings.

ADVANTAGE - Product generates no halogen type gas on burning and gives V-1 level of fire retardancy, in addition to high level of mechanical performance and molding appearance, as well as sufficient flexibility.

pp; 7 DwgNo 0/0

Technology Focus:

TECHNOLOGY FOCUS - POLYMERS - Preferred Composition:

Polyolefin-based fire retardant resin composition comprises (A) thermoplastic resin containing a polyolefin resin and said fire retardant.

Title Terms: FIRE; RETARD; COMPOSITION; WIRE; CABLE; CAR; SEAL; COMPRISE; GRAFT; COPOLYMER; CONTAIN; RUBBER; METHO; ACRYLATE; COMPONENT; METAL; HYDROXIDE; PHOSPHORUS; COMPOUND

Derwent Class: A14; A17; A26; A60; A85; A95; E11

International Patent Class (Main): C08L-051/08

International Patent Class (Additional): C08F-291/06; C08K-003/22;

C08K-005/51; C08L-023/00

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): A04-F06B; A06-A00B; A08-F01; A08-F03; E05-G; E05-G09B; E34-B02; E34-C02

Chemical Fragment Codes (M3):

01 B515 B713 B720 B813 B831 G010 G019 G100 M1 M121 M129 M148 M149 M280
M320 M411 M510 M520 M533 M540 M782 M904 M905 M910 Q020 Q130 Q610
Q621 R043 R00729-K R00729-M
02 B415 B713 B720 B813 B831 H5 H583 H8 M210 M214 M231 M272 M283 M312
M323 M332 M342 M383 M393 M411 M510 M520 M530 M540 M620 M782 M904

M905 Q020 Q130 Q610 Q621 R043 RA6HQG-K RA6HQG-M

03 B415 B713 B720 B813 B831 M210 M212 M272 M283 M320 M411 M510 M520
M530 M540 M620 M782 M904 M905 M910 Q020 Q130 Q610 Q621 R043 R01032-K
R01032-M

04 B415 B713 B720 B813 B831 M220 M222 M231 M272 M283 M320 M411 M510
M520 M530 M540 M620 M782 M904 M905 Q020 Q130 Q610 Q621 R043 RA0MEP-K
RA0MEP-M

05 B415 B515 B713 B720 B813 B831 G010 G019 G020 G021 G029 G030 G039
G040 G050 G100 G111 G112 G221 G299 G553 G563 M121 M122 M123 M124
M125 M126 M129 M148 M149 M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220
M221 M222 M223 M224 M225 M226 M231 M232 M233 M272 M280 M281 M282
M283 M320 M411 M510 M520 M530 M531 M532 M533 M540 M541 M542 M543
M620 M782 M904 M905 Q020 Q130 Q610 Q621 R043 0058-28401-K
0058-28401-M

06 A313 A940 C101 C108 C550 C730 C801 C802 C804 C805 C807 M411 M782
M904 M905 M910 Q020 Q130 Q610 Q621 R043 R02020-K R02020-M

07 A212 A940 C101 C108 C550 C730 C801 C802 C804 C805 C807 M411 M782
M904 M905 M910 Q020 Q130 Q610 Q621 R043 R01509-K R01509-M

Polymer Indexing (PS):

<01>

001 018; G0339-R G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53 D63 F41 F89 D11;
G0022-R D01 D51 D53 D12-R D10 D58; P1445-R F81 Si 4A; H0124-R;
H0088 H0011; L9999 L2528 L2506; S9999 S1434; P0088

002 018; ND04; ND01; B9999 B4239; K9905; B9999 B3747-R; B9999 B4091-R
B3838 B3747; B9999 B3623 B3554; Q9999 Q9007; Q9999 Q7352 Q7330;
Q9999 Q9234 Q9212; Q9999 Q9289 Q9212; B9999 B4035 B3930 B3838 B3747

003 018; P- 5A; A999 A248-R; A999 A771

004 018; F21 Gm; A999 A248-R; A999 A771

<02>

001 018; G0033-R G0022 D01 D02 D51 D53; H0000; H0011-R; S9999 S1434;
H0317; P1150

002 018; ND00; ND04; Q9999 Q7352 Q7330; Q9999 Q7374-R Q7330; Q9999
Q9007; Q9999 Q9234 Q9212; Q9999 Q9289 Q9212; B9999 B3747-R; B9999
B4035 B3930 B3838 B3747; B9999 B4239

003 018; R05325 D01 D11 D10 D19 D18 D31 D50 D61 D76 D93 F62 Na 1A; A999
A635 A624 A566

004 018; A999 A248-R

Derwent Registry Numbers: 0729-U; 1032-U; 1509-U; 2020-U

Specific Compound Numbers: R00729-K; R00729-M; RA6HQG-K; RA6HQG-M; R01032-K
; R01032-M; RA0MEP-K; RA0MEP-M; R02020-K; R02020-M; R01509-K; R01509-M

Generic Compound Numbers: 0058-28401-K; 0058-28401-M

Key Word Indexing Terms:

01 572-0-0-0-CL 513604-0-0-0-CL 372-0-0-0-CL 229823-0-0-0-CL
87080-0-0-0-CL 99998-0-0-0-CL 0058-28401-CL

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-329141
(P2001-329141A)

(43) 公開日 平成13年11月27日 (2001. 11. 27)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
C 0 8 L 51/08		C 0 8 L 51/08	4 J 0 0 2
C 0 8 F 291/06		C 0 8 F 291/06	4 J 0 2 6
C 0 8 K 3/22		C 0 8 K 3/22	
5/51		5/51	
C 0 8 L 23/00		C 0 8 L 23/00	
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 7 頁)			
(21) 出願番号	特願2000-150660 (P2000-150660)	(71) 出願人	000006035 三菱レイヨン株式会社 東京都港区港南一丁目 6 番41号
(22) 出願日	平成12年 5 月22日 (2000. 5. 22)	(72) 発明者	上野 尚史 広島県大竹市御幸町20番 1 号 三菱レイヨ ン株式会社大竹事業所内
		(72) 発明者	本多 総一郎 広島県大竹市御幸町20番 1 号 三菱レイヨ ン株式会社大竹事業所内
		(74) 代理人	100064908 弁理士 志賀 正武 (外 6 名)
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 難燃剤およびポリオレフィン系難燃性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 ハロゲン系ガスをほとんど発生させずに、高度の難燃性を発揮し、かつ破断強度などの機械的物性や成形外観に優れ、柔軟性を十分保持する難燃性樹脂組成物およびその為の難燃剤。

【解決手段】 ポリオルガノシロキサンゴム成分とポリアルキル (メタ) アクリレート成分とからなる複合ゴムに 1 種類以上のビニル系単量体がグラフト重合した複合ゴム系グラフト共重合体 (B) と、金属水酸化物 (C) と、リン化合物 (D) とを有する。電線、ケーブル、さらには自動車内装材、シール材、モール材用途等に特に有効である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリオルガノシロキサンゴム成分とポリアルキル（メタ）アクリレート成分とからなる複合ゴムに1種類以上のビニル系単量体がグラフト重合した複合ゴム系グラフト共重合体（B）と、金属水酸化物（C）と、リン化合物（D）とを有することを特徴とする難燃剤。

【請求項2】 ポリオレフィン系樹脂を含有する熱可塑性樹脂（A）と、ポリオルガノシロキサンゴム成分とポリアルキル（メタ）アクリレート成分とからなる複合ゴムに1種類以上のビニル系単量体がグラフト重合した複合ゴム系グラフト共重合体（B）と、金属水酸化物（C）と、リン化合物（D）とを有することを特徴とするポリオレフィン系難燃性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は電線、ケーブル、壁紙材、自動車内装材、シール材、モール材用途等に有効な難燃性樹脂組成物に関し、更に詳しくは、燃焼時にハロゲン系ガスをほとんど発生することなく、表面外観に優れた難燃性樹脂組成物およびそれを可能ならしめる難燃剤に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、電線、ケーブルの絶縁体やシースには、ポリオレフィン樹脂などが使用されている。ポリオレフィン樹脂は電気絶縁性に優れているが、可燃性であるので、火災が発生した場合には電線、ケーブルを伝って火災が拡大するケースが多く、電線、ケーブルの難燃化が望まれていた。ポリオレフィンを難燃化する方法としては、ポリオレフィンにハロゲン含有化合物等の難燃剤を添加する方法が一般に採用されている。ハロゲン含有化合物からなる難燃剤は、火災時に不燃性のハロゲン系ガスを多量に発生させ、該ハロゲン系ガスにより可燃物の周囲の酸素を遮断して燃焼を防止するものである。そのため、高い難燃特性を発揮するものの、これを添加した樹脂が火災で燃焼した場合、塩化水素、ダイオキシン等のガスが発生し、火災発生時の避難行動や消火活動を妨げるという問題があった。また、廃棄物として焼却されるときにもガスを発生し、人体、環境に対し悪影響を与える。さらにハロゲン系ガスが空気中の水分と反応し、ハロゲン化水素酸となって機器等を腐蝕させるおそれもある。そこで、最近ではハロゲン系化合物に代わって、水酸化アルミニウムや水酸化マグネシウム等の無機系難燃剤を樹脂に添加した低ハロゲン難燃性樹脂組成物が提案され注目を集めている。これらの無機系難燃剤は、火災時、焼却時に水酸化物が結晶水を放出する吸熱作用によって燃焼を制御するものであり、発煙性、毒性、腐食性がきわめて少ない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、無機系

難燃剤はハロゲン系難燃剤にくらべて難燃効果が小さいためハロゲン系難燃剤のような高い難燃性を付与するためには、樹脂に多量に添加する必要があり、その結果、得られる組成物の引っ張り強度等の機械物性や耐水性が著しく低下するという問題がある。そこで、特許第714431号公報、特開平7-245021号公報、特開平7-245022号公報等では、難燃性と柔軟性付与効果のあるポリオルガノシロキサン、さらにシリコーングラフト物を加えて、添加する無機系難燃剤量を低減させ、樹脂の機械物性の向上を図っている。しかし、ポリオルガノシロキサンやシリコーングラフト物の添加量を大きくするとベタツキやすくなることから添加量には制限があり、得られる樹脂の機械物性が不十分であった。

【0004】 本発明は前記課題を解決するためになされたもので、ハロゲン系ガスをほとんど発生させずに、高度の難燃性を発揮し、かつ破断強度などの機械的物性や成形外観に優れ、柔軟性を十分保持する難燃性樹脂組成物およびその為の難燃剤を目的とするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明の難燃剤は、ポリオルガノシロキサンゴム成分とポリアルキル（メタ）アクリレート成分とからなる複合ゴムに1種類以上のビニル系単量体がグラフト重合した複合ゴム系グラフト共重合体（B）と、金属水酸化物（C）と、リン化合物（D）とを有することを特徴とするものである。本発明のポリオレフィン系難燃性樹脂組成物は、ポリオレフィン系樹脂を含有する熱可塑性樹脂（A）と、ポリオルガノシロキサンゴム成分とポリアルキル（メタ）アクリレート成分とからなる複合ゴムに1種類以上のビニル系単量体がグラフト重合した複合ゴム系グラフト共重合体（B）と、金属水酸化物（C）と、リン化合物（D）とを有することを特徴とするものである。

【0006】

【発明の実施の形態】 以下本発明について詳しく説明する。本発明の難燃剤が主として適用される熱可塑性樹脂、または、本発明の難燃性樹脂組成物に（A）成分として使用される熱可塑性樹脂は、ポリオレフィン樹脂を含有するものであれば特に制限がないが、ポリオレフィン樹脂を50質量%以上含有するものが好ましい。ポリオレフィン樹脂としては、ポリエチレン、（超）低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリ-4-メチルベンゼン等のポリ- α -オレフィン類、エチレンプロピレンゴム、エチレンブテンコポリマー、エチレンブテンターポリマー等の α -オレフィン同士の共重合体類、エチレン酢酸ビニルコポリマー、エチレンエチルアクリレートコポリマー、エチレンメチルメタクリレートコポリマー等の α -オレフィンと他種モノマーの共重合体等が挙げられる。これらは単独で使用しても2種以上を併用しても良いが、エチレンプロピレンゴムと（超）低密度ポリエチレンを併用すると物性とコストと

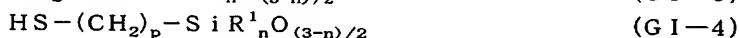
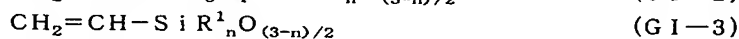
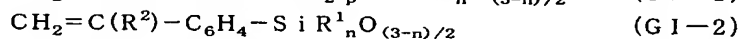
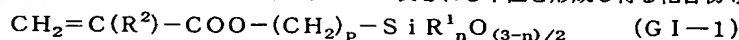
のバランスがとれる点で好ましい。熱可塑性樹脂 (A) にはポリオレフィン系樹脂以外の樹脂を併用できる。このような樹脂としては、例えば、ポリスチレン (P S)、ハイドロインパクトポリスチレン (H I P S)、(メタ) アクリル酸エステル・スチレン共重合体 (M S)、スチレン・アクリロニトリル共重合体 (S A N)、スチレン・無水マレイン酸共重合体 (S M A)、ABS、ASA、AES等のスチレン系樹脂 (S t系樹脂)、ポリメタクリル酸メチル (P M M A) 等のアクリル系樹脂 (A c系樹脂)、ポリカーボネート系樹脂 (P C系樹脂)、ポリアミド系樹脂 (P A系樹脂)、ポリエチレンテレフタレート (P E T) やポリブチレンテレフタレート (P B T) 等のポリエステル系樹脂 (P E s系樹脂)、(変性) ポリフェニレンエーテル系樹脂 (P P E系樹脂)、ポリオキシメチレン系樹脂 (P O M系樹脂)、ポリスルホン系樹脂 (P S O系樹脂)、ポリアリレート系樹脂 (P A r系樹脂)、ポリフェニレン系樹脂 (P P S系樹脂)、熱可塑性ポリウレタン系樹脂 (P U系樹脂) 等のエンジニアリングプラスチック、P C / A B S等のP C系樹脂 / S t系樹脂アロイ、P A / A B S等のP A系樹脂 / S t系樹脂アロイ、P A / P P等のP A系樹脂 / ポリオレフィン系樹脂アロイ、P C / P B T等のP C系樹脂 / P E s系樹脂アロイ、P P / P E等のオレフィン系同士のアロイ、P P E / H I P S、P P E / P B T、P P E / P A等のP P E系樹脂アロイ等のポリマーアロイ、スチレン系エラストマー、ウレタン系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、ポリアミド系エラストマー、フッ素系エラストマー、1, 2-ポリブタジエン、トランス1, 4-ポリイソブレン、アクリル系エラストマー等の熱可塑性エラストマーが挙げられる。これらは単独で使用しても2種以上使用してもよい。

【0007】本発明の難燃剤は、ポリオルガノシロキサンゴム成分とポリアルキル(メタ)アクリレート成分とからなる複合ゴムに1種類以上のビニル系単量体がグラフト重合した複合ゴム系グラフト共重合体(B)と、金属水酸化物(C)と、リン化合物(D)とを有するものであり、本発明の難燃性樹脂組成物は、上述した熱可塑性樹脂に、この難燃剤成分を配合したものである。本発明で使用される複合ゴム系グラフト共重合体(B)は、ポリオルガノシロキサンゴム成分1~99質量%とポリアルキル(メタ)アクリレート成分99~1質量%(各成分の合計量が100質量%)から構成される複合ゴムに1種以上のビニル系単量体がグラフト重合された共重合体である。上記複合ゴムの代わりに、特公平7-5808号公報記載の非架橋ポリオルガノシロキサンやポリ

オルガノシロキサンゴム成分およびポリアルキル(メタ)アクリレート成分のいずれか1種類あるいはこれらの単純混合物をゴム源として使用しても、本発明の樹脂組成物の有する特徴は得られず、ポリオルガノシロキサンゴム成分とポリアルキル(メタ)アクリレート成分が複合一体化されてはじめて優れた表面外観改良効果、機械的物性改良効果を兼ね備えた樹脂組成物を得ることができる。複合ゴムを構成する2種の成分は、ポリオルガノシロキサンゴム成分が1~99質量%、ポリアルキル(メタ)アクリレート成分が99~1質量%(ただし、両成分の合計量は100質量%)の範囲であることが好ましい。得られる成形品の表面外観の点から、ポリオルガノシロキサンゴム成分が30~90質量%の範囲がより好ましく、さらには50~90質量%がより好ましい。

【0008】上記複合ゴムはどのような方法で製造されても良いが、乳化重合法が最適であり、まずポリオルガノシロキサンのラテックスを調製し、次にアルキル(メタ)アクリレートの合成用単量体をポリオルガノシロキサンラテックスの粒子に含浸させてから前記合成用単量体を重合するのが好ましい。上記複合ゴムを構成するポリオルガノシロキサンゴム成分は、以下に示すオルガノシロキサンおよび架橋剤(CI)を用いて乳化重合により調製することができ、その際、さらにグラフト交叉剤(GI)を併用することもできる。オルガノシロキサンとしては、3員環以上の各種環状体が挙げられ、好ましく用いられるのは3~6員環である。例えばヘキサメチルシクロトリシロキサン、オクチルメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタンシロキサン、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン、トリメチルトリフェニルシクロトリシロキサン、テトラメチルテトラフェニルシクロテトラシロキサン、オクタフェニルシクロテトラシロキサン等が挙げられ、これらは単独または2種以上混合して用いられる。これらの使用量はポリオルガノシロキサン成分中50質量%以上、好ましくは70質量%以上である。架橋剤(CI)としては、3官能性または4官能性のシラン系架橋剤、例えばトリメトキシメチルシラン、トリエトキシフェニルシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ-n-プロポキシシラン、テトラブトキシシラン等が用いられる。特に4官能性の架橋剤が好ましく、この中でもテトラエトキシシランが特に好ましい。架橋剤の使用量はポリオルガノシロキサン成分中0.1~30質量%である。

【0009】グラフト交叉剤(GI)としては、次式で表される単位を形成し得る化合物等が用いられる。



(式中、 R^1 は、メチル基、エチル基、プロピル基、またはフェニル基、 R^2 は水素原子またはメチル基、 n は0、1または2、 p は1～6の数を示す。)

上記式(G I-1)の単位を形成し得る(メタ)アクリロイルオキシシロキサンは、グラフト効率が低いため有効なグラフト鎖を形成することが可能であり、耐衝撃性発現の点で有利である。なお、上記式(G I-1)の単位を形成し得るものとしてメタクリロイルオキシシロキサンが特に好ましい。メタクリロイルオキシシロキサンの具体例としては、 β -メタクリロイルオキシエチルジメトキシメチルシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルジメトキシメチルシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルジメトキシジエチルシラン、 γ -メタクリロイルオキシブチルジエトキシメチルシラン等が挙げられる。上記式(G I-2)の単位を形成し得るものとしてビニルシロキサンが挙げられ、具体例としては、テトラメチルテトラビニルシクロテトラシロキサンが挙げられる。上記式(G I-3)の単位を構成し得るものとして p -ビニルフェニルジメトキシメチルシランが挙げられる。式(G I-4)の単位を構成し得るものとして、 γ -メルカプトプロピルジメトキシメチルシラン、 γ -メルカプトプロピルジメトキシジメチルシラン、 γ -メルカプトプロピルジエトキシメチルシラン等が挙げられる。グラフト交叉剤(G I)の使用量はポリオルガノシロキサン成分中、0～10質量%であり、好ましくは0.5～5質量%である。

【0010】このポリオルガノシロキサン成分のラテックス製造は、例えば米国特許第2,891,920号明細書、同第3,294,725号明細書等に記載された方法を用いることができる。本発明の実施では、例えばオルガノシロキサンと架橋剤(G I)及び所望によりグラフト交叉剤(G I)の混合溶液とを、アルキルベンゼンスルホン酸、アルキルスルホン酸等のスルホン酸系乳化剤の存在下で、例えばホモジナイザー等を用いて水とせん断混合する方法により製造することが好ましい。アルキルベンゼンスルホン酸はオルガノシロキサンの乳化剤として作用すると同時に重合開始剤ともなるので好適である。この際、アルキルベンゼンスルホン酸金属塩、アルキルスルホン酸金属塩などを併用するとグラフト重合を行う際にポリマーを安定に維持するのに効果があるので好ましい。次に、上記複合ゴムを構成するポリアルキル(メタ)アクリレート成分は、以下に示すアルキル(メタ)アクリレート、架橋剤(C II)およびグラフト交叉剤(G II)を用いて合成することができる。アルキル(メタ)アクリレートとしては、例えばメチルアクリレート、エチルアクリレート、 n -プロピルアクリレート、 n -ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等のアルキルアクリレートおよびヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、 n -

ラウリルメタクリレート等のアルキルメタクリレート等が挙げられ、特に n -ブチルアクリレートの使用が好ましい。

【0011】架橋剤(C II)としては、例えばエチレングリコールジメタクリレート、プロピレングリコールジメタクリレート、1,3-ブチレングリコールジメタクリレート、1,4-ブチレングリコールジメタクリレート等が挙げられる。グラフト交叉剤(G II)としては、例えばアクリルメタクリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアネート等が挙げられる。アリルメタクリレートは架橋剤として用いることもできる。これら架橋剤並びにグラフト交叉剤は単独あるいは2種以上併用して用いられる。これら架橋剤およびグラフト交叉剤の合計の使用量はポリアルキル(メタ)アクリレート成分中の0.1～20質量%である。ポリアルキル(メタ)アクリレート成分の重合は、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム等のアルカリの水溶液の添加により中和されたポリオルガノシロキサン成分のラテックス中へ上記アルキル(メタ)アクリレート、架橋剤およびグラフト交叉剤を添加し、ポリオルガノシロキサン粒子へ含浸させた後、通常のラジカル重合開始剤を作用させて行う。重合の進行と共にポリオルガノシロキサン成分とポリアルキル(メタ)アクリレート成分との複合ゴムのラテックスが得られる。なお本発明の実施に際しては、この複合ゴムとしてポリオルガノシロキサン成分の主骨格がジメチルシロキサンの繰り返し単位を有し、ポリアルキル(メタ)アクリレート成分の主骨格が n -ブチルアクリレートの繰り返し単位を有する複合ゴムが好ましく用いられる。このようにして乳重合により調製された複合ゴムは、ビニル系単量体とグラフト共重合可能であり、またポリオルガノシロキサン成分とポリアルキル(メタ)アクリレート成分はアセトン、トルエン等の通常の有機溶剤では抽出分離できない。この複合ゴムをトルエンにより90℃で12時間抽出して測定したゲル含量は80質量%以上である。この複合ゴムにグラフト重合させるビニル系単量体としては、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン等の芳香族アルケニル化合物；メチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート等のメタクリル酸エステル；メチルアクリレート、エチルアクリレート、 n -ブチルアクリレート等のメタクリル酸エステル；メチルアクリレート、エチルアクリレート、 n -ブチルアクリレート等のアクリル酸エステル；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル化合物等の各種のビニル系単量体が挙げられ、これらは単独あるいは2種以上組み合わせ用いられる。これらビニル系単量体のうちメタクリル酸エステルが好ましく、メチルメタクリレートが特に好ましい。複合ゴム系グラフト共重合体(B)は、難燃化する熱可塑性樹脂100質量部に対して1～30質量部となる量添加される。特に5

～15質量部添加することが望ましい。1質量部以下では難燃効果が低く、30質量部以上の添加は成形樹脂の外観を損なうことがある。

【0012】本発明で使用される金属水酸化物(C)は、無機系難燃剤として分類されるものである。無機系難燃剤に要求される特徴は、無毒性であること、低発煙性であること、及び腐食性の有毒ガスを発しないことが挙げられる。これらに適合した安全性の高い無機系難燃剤として、本発明においては金属水酸化物を使用する。本発明で使用する金属水酸化物(C)としては、水酸化アルミニウムや水酸化マグネシウムが好適であり、難燃性が若干低下するものの、アルミン酸カルシウムなども使用される。また、使用が許される場合には、三酸化アンチモンも適宜利用できる。金属水酸化物(C)は、熱可塑性樹脂100質量部に対して10～200質量部添加されるが、特に30～150質量部添加することが望ましい。10質量部以下では難燃効果が低く、200質量部以上の添加は樹脂強度の低下を促進すると共に成形樹脂の外観を損なうことがある。

【0013】本発明で使用されるリン化合物(D)は、リン系難燃剤に分類されるものである。リン系難燃剤は、燃焼時に熱分解して生成するポリリン酸の脱水作用により樹脂の炭化を促進し、更に樹脂表面に不揮発性の保護皮膜を形成して難燃化を達成することが知られている。本発明に使用することのできるリン系難燃剤としては、トリメチルホスフェート(TMP)、トリエチルホスフェート(TEP)、トリブチルホスフェート(TBP)、トリオクチルホスフェート(TOP)、トリブトキシエチルホスフェート(TBXP)、オクチルジフェニルホスフェート、トリフェニルホスフェート(TPP)、トリクレジルホスフェート(TCP)、クレジルジフェニルホスフェート(CPP)、トリキシレニルホスフェート、キシレニルジフェニルホスフェート、クレジルビス(ジ2,6キシレニル)ホスフェート、2-エチルヘキシルジフェニルホスフェート、ジメチルメチルホスフェート、レゾルシノールビス(ジフェニル)ホスフェート、ビスフェノールAビス(ジフェニル)ホスフェート、ビスフェノールAビス(ジクレジル)ホスフェート、レゾルシノールビス(ジ2,6キシレニル)ホスフェート、ジエチル-N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)アミノメチルホスホネートなどのリン酸エステル系化合物、トリフェニルホスフィン、トリフェニルホスフィンオキサイド、テトラキス(ヒドロキシメチル)ホスホニウムクロライド、テトラキス(ヒドロキシメチル)サルフェイトなどの有機ホスフィン/ホスフィンオキサイド、ポリリン酸エステル、ポリリン酸アンモニウムを使用できる。さらにはトリス(クロロエチル)ホスフェート、トリス(クロロプロピル)ホスフェート、トリス(ジクロロプロピル)ホスフェート、トリス(トリプロメオペンチル)ホスフェート等の含ハロゲンリン

酸エステルも少量添加することができる。リン化合物

(D)は、熱可塑性樹脂100質量部に対して1～50質量部添加されるが、特に10～30質量部添加することが望ましい。1質量部以下では難燃効果が低く、50質量部以上の添加は樹脂強度の低下を促進すると共に成形樹脂の外観を損なうことがある。

【0014】本発明の難燃剤ないし難燃性樹脂組成物の製造方法は特に制限されるものではなく、周知の各手段を用いて、上述した各成分を十分に混合すればよい。また、上述した各成分だけでなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲内で、他の成分、例えば、離型剤、滑剤、可塑剤、酸化防止剤、帯電防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤、難燃助剤、重合禁止剤、充填剤、シランカップリング剤等、公知の添加剤を用途に応じて適宜使用可能である。このような難燃剤ないし難燃性樹脂組成物は、燃焼時にハロゲン系ガスを発生せず、高度な難燃性を発揮し、かつ成形外観、機械的物性や破断強度に優れ柔軟性を十分保持する。本発明の樹脂組成物は、様々な成形方法に適用でき、射出成形、カレンダー成形、ブロー成形、押出成形、熱成形、発泡成形、熔融紡糸などを挙げることができ、成形体としても、射出成型品、シート、フィルム、中空成形体、パイプ、角棒、異形品、熱成形体、発泡体、繊維などを挙げることができる。特に、電線、ケーブル、さらには自動車内装材、シール材、モールド材用途等に有効である。

【0015】

【実施例】以下実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。なお、各実施例、比較例中「部」とあるのは「質量部」を示す。

(参考例1) 複合ゴム系グラフト共重合体(S-1)の製造

テトラエトキシシラン2部、γ-メタクリロイルオキシプロピルジメチルシメチルシラン0.5部およびオクタメチルシクロテトラシロキサン97.5部を混合し、シロキサン混合物100部を得た。ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムおよびドデシルベンゼンスルホン酸をそれぞれ1部を溶解した蒸留水200部に上記混合シロキサン100部を加え、ホモミキサーにて10,000rpmで予備攪拌した後、ホモジナイザーにより300kg/cm²の圧力で乳化、分散させ、オルガノシロキサンラテックスを得た。この混合液をコンデンサーおよび攪拌翼を備えたセバブルフラスコに移し、混合攪拌しながら80℃で5時間加熱した後20℃で放置し、48時間後に水酸化ナトリウム水溶液でこのラテックスを得た。得られたポリオルガノシロキサンの重合率は89.5%であり、ポリオルガノシロキサンの平均粒子径は0.16μmであった。また、このラテックスをイソプロパノールで凝固乾燥し固形物を得、トルエンで90℃、12時間抽出しゲル含量を測定したところ91.4

%であった。上記ポリオルガノシロキサンラテックスを250部採取し攪拌翼を備えたセパラブルフラスコにいれ、蒸留水120部を加え、窒素置換をしてから50℃に昇温し、n-ブチルアクリレート9.7部、アクリルメタクリレート0.3部およびtert-ブチルヒドロペルオキシド0.56部の混合液を仕込み30分攪拌し、この混合液をポリオルガノシロキサン粒子に浸透させた。次いで、硫酸第1鉄0.002部、エチレンジアミン4酢酸二ナトリウム塩0.006部、ロンガリット0.26部および蒸留水5部の混合液を仕込みラジカル重合を開始させ、その後内温70℃で2時間保持し重合を完了して複合ゴムラテックスを得た。このラテックスを一部採取し、複合ゴムの平均粒子径を測定したところ0.22μmであった。また、このラテックスを乾燥し固形物を得、トルエンで90℃、12時間抽出し、ゲル含量を測定したところ97.3%であった。この複合ゴムラテックスに、tert-ブチルヒドロペルオキシド0.06部とメチルメタクリレート15部との混合液を70℃にて15分間にわたり滴下し、その後70℃で4時間保持し、複合ゴムへのグラフト重合を完了した。メチルメタクリレートの重合率は、99.4%であった。得られたグラフト共重合体ラテックスを塩化カルシウム1.5%の熱水200部中に滴下し、凝固、分離し洗浄した後75℃で16時間乾燥し、粉末状の複合ゴム系グラフト共重合体S-1を96.9部得た。

【0016】(実施例1~4、比較例1、2)表1に示すように、上記参考例1で得られたグラフト共重合体S-1とポリオレフィン系樹脂、各種成分をそれぞれ配合(配合量比は質量部で示した)し、ポリオレフィン系樹

脂組成物を得た。この樹脂組成物の物性評価結果を表1に示す。なお、ポリプロピレンとしては、密度が0.90~0.91g/cm³、MIが5.0g/10分の日本ポリケム製「ノバテックPP-FY4」を、低密度ポリエチレンとしては、密度が0.92g/cm³、MIが1.1g/10分の日本ポリケム製「ノバテックLD-ZF30U」を、水酸化アルミニウムとしては、日本軽金属製「B703S」を、水酸化マグネシウムとしては、協和化学製「キスマ5A」を、リン酸エステルとしては、トリクレジルホスフェート(TCP)(大八化学製)を用いた。また、物性評価には、6インチテストロール機(関西ロール(株)製)を用いて、180℃、15rpmで混練りし、5分間混練りした後、重ね合わせ180℃に温調したプレス機を用いて1mm厚のプレスシートを作製したものを用いた。できたシートは、5kg/cm²の水蒸気で3分間保持した。引張り強度、引張り伸びは、JIS K 6301に準拠し、プレスシートを3号型ダンベルに打ち抜いて、引張り速度500mm/minで評価した。垂直トレイ燃焼試験はUL-94に準拠して行い、総燃焼時間が50秒未満のものでドリッパ綿着火のないものをV-0、総燃焼時間が250秒以下でドリッパ綿着火のないものをV-1、総燃焼時間が250秒以下でドリッパ綿着火のあるものをV-2と評価した。表面外観は、6インチテストロール機を用いて5分間混練りした後の表面の外観について良(O)、悪(X)で評価した。

【0017】

【表1】

		実施例番号				比較例番号	
		1	2	3	4	1	2
配合	ポリプロピレン	100	100	-	-	-	-
	低密度ポリエチレン	-	-	100	100	100	100
	S-1	10	10	10	10	10	0
	Al(OH) ₃	80	40	80	40	80	80
	Mg(OH) ₂	-	40	-	40	-	-
	TCP	20	20	20	20	-	-
物性評価	引張り強度(MPa)	14.5	15.3	19.3	20.9	17.2	15.9
	引張り伸び(%)	580	610	710	760	490	470
	UL-94	V-1	V-1	V-1	V-1	V-2	V-2
	表面外観	O	O	O	O	O	X

【0018】表1から、本実施例の樹脂組成物であると、機械的物性、難燃性、表面外観に優れたものであることがわかる。特に、比較例1と実施例3とから、トリクレジルホスフェートを添加することにより、表面外観を損なうことなく、機械的物性及び難燃性を向上できることがわかる。

【0019】

【発明の効果】本発明の難燃剤ないしそれを含む難燃性樹脂組成物によれば、燃焼時にハロゲン系ガスを発生せず、UL-94燃焼試験のV-1レベルの高度の難燃性を発揮し、かつ機械的物性や成形外観、破断強度に優れ柔軟性を十分に保持するもので、電線、ケーブル、さらには自動車内装材、シール材、モール材用途等に特に有効である。

フロントページの続き

(72)発明者 伊藤 公一

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ
ン株式会社大竹事業所内

(72)発明者 重光 英之

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ
ン株式会社大竹事業所内

Fターム(参考) 4J002 BB03X BB05X BB06X BB07X

BB12X BB15X BB17X BN22W

DE076 DE126 DE146 EW047

EW137 EW147 FD136 FD137

GJ02 GN00 GQ01

4J026 AA45 AB44 BA05 BA06 BA27

BA28 BA31 BB01 FA03 GA09